

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-199281

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl.

C22C 28/00

C22C 1/04

(21)Application number : 07-006921

(71)Applicant : YAMAHA CORP

(22)Date of filing : 20.01.1995

(72)Inventor : YAMASHITA HIROYUKI
HORIO HIROMARO
HOSHI TOSHIHARU**(54) PRODUCTION OF THERMOELECTRIC REFRIGERATING MATERIAL AND THERMOELECTRIC TRANSDUCING ELEMENT****(57)Abstract:**

PURPOSE: To produce a thermoelectric refrigerating material capable of increasing performance index Z by reducing specific resistance and to produce a thermoelectric transducing element.

CONSTITUTION: This thermoelectric refrigerating material has Bi, Sb, Te and Se in a ratio giving the compsn. of $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ and contains Ag dispersed on the grain boundaries. This material is produced as follows; powdery starting materials are weighed so as to obtain the compsn. of $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$, they are mixed, melted and cooled by a liq. quenching method at $104=106\text{K/sec}$ cooling rate and the resultant solid is pulverized to obtain powder having the compsn. of $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$. This powder is mixed with Ag powder and compacted by a powder compacting method or it is dipped in an AgNO_3 soln., dried and compacted by a powder compacting method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-199281

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 28/00 1/04	B E			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-6921

(22) 出願日 平成7年(1995)1月20日

(71) 出願人 000004075
ヤマハ株式会社
静岡県浜松市中沢町10番1号
(72) 発明者 山下 博之
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式
会社内
(72) 発明者 堀尾 裕磨
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式
会社内
(72) 発明者 星 俊治
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式
会社内
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 熱電冷却用材料及び熱電変換素子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 比抵抗を低下させることにより、性能指数Zが向上させることができる熱電冷却材料及び熱電変換素子の製造方法を提供する。

【構成】 熱電冷却材料は、Bi, Sb, Te, Seを(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃の組成比で有し、その結晶の粒界にAgが分散している。この熱電冷却材料は以下の方法により製造することができる。まず、原料粉末を(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃の組成に秤量し、得られた原料混合粉末を、10⁴乃至10⁶K/秒の冷却速度の液体急冷法により冷却し、得られた固体を粉碎することにより、(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃の組成を有する粉末を得る。次いで、(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃の組成を有する粉末と、Ag粉末とを混合した後、粉末固化成形法により固化成形するか、又は前記組成の粉末を、AgNO₃溶液に浸漬し、乾燥させた後、粉末固化成形法により固化成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Bi 及び Sb からなる群から選択された 1 種又は 2 種と、Te 及び Se からなる群から選択された 1 種又は 2 種とからなる合金の結晶の粒界に Ag が分散していることを特徴とする熱電冷却用材料。

【請求項 2】 Bi 及び Sb からなる群から選択された 1 種又は 2 種と、Te 及び Se からなる群から選択された 1 種又は 2 種とからなる合金の粉末と、Ag 粉末とを混合した後、粉末固化成形法により固化成形することを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

【請求項 3】 Bi 及び Sb からなる群から選択された 1 種又は 2 種と、Te 及び Se からなる群から選択された 1 種又は 2 種とからなる合金の粉末を、AgNO₃ 溶液に浸漬し、乾燥させた後、粉末固化成形法により固化成形することを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱電変換による熱電冷却等に応用される熱電冷却用材料及びその熱電変換素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】種類が異なる 2 物質を接合させ、2 箇所の接合部を有する回路を構成し、一方の接合部を高温に加熱し、他方の接合部を低温に冷却すると、接合部の温度差に基づく起電力が発生する。この現象をゼーベック効果という。

【0003】また、同様に接合させた 2 物質に直流電流を流すと、一方の接合部で熱を吸収し、他方の接合部で熱を発生する。この現象をペルチェ効果という。

【0004】更に、均質な物質に温度勾配を設け、この温度勾配がある方向に電流を流すと、この物質内で熱の吸収又は発生がある。この現象をトムソン効果という。

【0005】これらのゼーベック効果、ペルチェ効果及びトムソン効果は熱電効果といわれる可逆反応であり、ジュール効果及び熱伝導等の非可逆現象と対比される。これらの可逆過程及び非可逆過程を組み合わせ、電子冷熱に利用されている。

【0006】ところで、従来の熱電冷却用材料としては、Bi 及び Sb からなる群から選択された 1 種又は 2 種と、Te 及び Se からなる群から選択された 1 種又は 2 種とからなる合金があり、主に Bi 又は Sb の原子数と、Te 又は Se の原子数との比が 2 : 3 となる組成（以下、(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃と記す）で用いられている。

【0007】このような熱電冷却用材料又は熱電変換素子において、素子の性能は下記数式 1 にて表される性能指数で評価される。

【0008】

$$【数 1】 \quad Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$$

但し、 α は熱電能（ゼーベック係数）

σ は電気伝導度

κ は熱伝導度

である。即ち、性能指数 Z が大きい方が熱電材料としての性能が優れている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この従来の (Bi, Sb)₂(Te, Se)₃ の組成を有する熱電冷却用材料は、性能指数 Z が $3 \cdot 3 \times 10^{-3} / K$ 以下であり、それ以上の性能指数を得ることができなかった。

【0010】また、この従来の熱電冷却材料は比抵抗 ρ が高く、抵抗値が高いため、使用しにくいという難点がある。

【0011】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、比抵抗を低下させることにより性能指数 Z を向上させることができる熱電冷却材料及び熱電変換素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係る熱電冷却材料は、Bi 及び Sb からなる群から選択された 1 種又は 2 種と、Te 及び Se からなる群から選択された 1 種又は 2 種とからなる合金の結晶の粒界に Ag が分散していることを特徴とする。

【0013】本発明に係る熱電変換素子の製造方法は、Bi 及び Sb からなる群から選択された 1 種又は 2 種と、Te 及び Se からなる群から選択された 1 種又は 2 種とからなる合金の粉末と、Ag 粉末とを混合した後、粉末固化成形法により固化成形することを特徴とする。

【0014】本発明に係る他の熱電変換素子の製造方法は、Bi 及び Sb からなる群から選択された 1 種又は 2 種と、Te 及び Se からなる群から選択された 1 種又は 2 種とからなる合金の粉末を、AgNO₃ 溶液に浸漬し、乾燥させた後、粉末固化成形法により固化成形することを特徴とする。

【0015】なお、(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃ の組成には、Bi-Te 系、Bi-Se 系、Sb-Te、Sb-Se 系、Bi-Sb-Te 系、Bi-Sb-Se 系、Bi-Te-Se 系、Sb-Te-Se 系及び Bi-Sb-Te-Se 系の 9 種類がある。

【0016】

【作用】本発明によれば、Bi, Sb からなる群から選択された 1 種又は 2 種と、Te, Se からなる群から選択された 1 種又は 2 種とからなる合金に Ag を添加しているので、Ag が粒界に分散することにより、電気伝導度が向上する。また、この電気伝導度の向上の結果として、性能指数 Z が向上する。

【0017】Ag の添加方法には、請求項 2 に記載のように、前記組成の粉末と Ag 粉末とを混合した後、粉末固化成形法により固化成形する方法と、請求項 3 に記載のように、前記組成の粉末を AgNO₃ 溶液に浸漬し、

乾燥させた後、粉末固化成形する方法とがある。

【0018】これにより、容易にBi、Sbからなる群から選択された1種又は2種と、Te、Seからなる群から選択された1種又は2種とからなる合金の粒界にAgが分散した熱電冷却材料又は熱電変換素子を得ることができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例について、具体的に説明する。先ず、本実施例の熱電冷却材料の製造方法について説明する。

①原料粉末(Bi、Sb、Te、Se)の秤量工程

先ず、原料粉末のBi、Sb、Te、Seを所定の(Bi、Sb)₂(Te、Se)₃の組成になるように秤量する。

②溶解方法又は液体急冷法による固化工程

秤量した原料粉末を混合した後、溶解する。そして、先ず、第1の溶解方法は、必要量の原料粉末を配合し、溶解し、通常の冷却速度で冷却して固化する。

【0020】第2の液体急冷法は、単ロール法、双ロール法又はArガスを使用するガスアトマイズ法等で、10⁴～10⁶K/秒の速度で急冷し、液体急冷薄片又は急冷粉末を作成する。

③粉碎工程

上述の如く、溶解法又は液体急冷法により固化した原料を平均粒径300μm以下の粉体に粉碎する。

④Ag添加工程

この粉末にAg微粉末を所定量添加し、混合して粉碎する。このAgは0～20原子%、例えば10原子%とな

るように添加する。なお、Ag添加量が多くなると、比抵抗の値は小さくなるが、ゼーベック係数も同時に低下する。Ag添加量が20原子%を超えるとゼーベック係数が急減するため性能指数が低下する。

【0021】又は、原料粉末をAgNO₃(硝酸銀)溶液中に浸漬し、銀を原料粉末に吸着させることによりAgを添加する。この場合のAgの添加量の一例は1原子%である。但し、このAgNO₃溶液は、その濃度及び量を、溶液中のAg⁺イオンが全て化合物粉末に吸着するとしてその濃度が0乃至20原子%になるように決める。

【0022】AgNO₃溶液中への浸漬後、粉末を乾燥し、次いで粉碎する。

⑤成形工程

得られたAg添加粉末を、例えば、40kgf/mm²の圧力を印加した状態で、450℃に10分間加熱することにより成形するホットプレス法により成形するか、又は40kgf/mm²の圧力を印加して固めた圧粉を得た後、450℃に16時間加熱して焼結することにより成形する。

【0023】次に、溶製材を粉碎した後、450℃に10分間加熱するホットプレス法により固化成形することにより、熱電冷却材料を製造し、その特性を評価した結果について説明する。下記表1はその組成及びAg添加量と、比抵抗及び室温での性能指数とを示す。

【0024】

【表1】

組成	比抵抗 ρ ($\times 10^{-5}$ Ωm)	室温での 性能指数 Z ($\times 10^{-3}$ /K)	Ag添加量 (原子%)
Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	0.8	3.7	5
Bi ₂ Te ₃	0.8	4.3	5
Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te _{2.9}	0.9	3.9	5
Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te _{2.8}	0.7	3.5	5
BiSbTe ₃	0.9	3.4	5
Bi ₂ Te _{2.85}	0.9	3.8	5
Bi _{0.5} Sb _{0.5} Te _{2.85}	0.8	4.0	5
Bi ₂ Te _{2.85}	0.8	4.1	5
Bi _{1.85} Sb _{0.2} Te _{2.85} Se _{0.15}	1.1	3.7	5
Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	0.7	3.5	10
Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	0.7	3.4	20
Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	0.4	2.1	25

【0025】この表1から明らかなように、Bi及びSbからなる群から選択された1種又は2種と、Te及びSeからなる群から選択された1種又は2種とからなる

合金に電気伝導特性の良好なAgを添加することにより、性能指数が従来の3.3×10⁻³/Kよりも高く、熱電冷却材料として優れていると共に、比抵抗が低く、

5

6

電気抵抗が低いという利点がある。

【0 0 2 6】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は B i 及び S b からなる群から選択された 1 種又は 2 種と、T e 及び S e からなる群から選択された 1 種又は 2 種とからな

る合金に A g を添加した組成を有する熱電冷却材料であるので、性能指数が高く、熱電冷却材料として優れている。また、本発明の製造方法によれば、この熱電変換素子を容易に製造することができる。

10

20

30

40

50